

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **62-051166**(43)Date of publication of application : **05.03.1987**

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : **60-190305**(71)Applicant : **TOSHIBA CORP**(22)Date of filing : **29.08.1985**(72)Inventor : **AOKI TSUTOMU****(54) FUEL CELL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To make the electrode catalyst layer hydrophobic by forming it by mixing a catalyst, a fluorine resin used as the binder and a strongly hydrophobic carbon.

CONSTITUTION: For example, 30□60wt% of a catalyst 1 which consists of carbon particles and platinum metal particles carried on the surface of the carbon particles, 30□50wt% of a fluorine resin 2 such as polytetrafluoroethylene used as the binder and 10□20wt% of a strongly hydrophobic carbon 3 such as a graphite micropowder are homogeneously mixed in water. Next, after the thus prepared mixture is sprayed and pressed on one surface of a conductive porous substrate, this is heated and baked at about 330°C to form an electrode catalyst layer. By the means mentioned above, it is possible to make the electrode catalyst layer stably hydrophobic without reducing the electric conductivity of the layer.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-51166

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号

H-7623-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池

⑯ 特 願 昭60-190305

⑰ 出 願 昭60(1985)8月29日

⑱ 発 明 者 青 木 努 川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

燃 料 電 池

2. 特許請求の範囲

(1) ガス流通用の溝を有する導電性の多孔質基体の片面に触媒層を塗着してなる一対の電極間に、電解質を含浸したマトリックスを挟んで構成される燃料電池において、前記触媒層を、担持触媒と、結着剤としてのフッ素系樹脂と、疎水性の強いカーボンとを混合して形成するようにしたことを特徴とする燃料電池。

(2) 疎水性の強いカーボンとしてグラファイトの微粉末を用いるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の燃料電池。

(3) 疎水性の強いカーボンとして、結晶度が高くかつ官能基を持たないカーボン、または結晶度が高くかつ官能基が著しく少ないカーボンを用いるようにしたことを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は燃料電池に係り、特に電極触媒層の疎水性を強化し得るようにした燃料電池に関する。

〔発明の技術的背景〕

燃料電池は、燃料の有する化学エネルギーを電気化学プロセスで酸化させることにより、酸化反応に伴って放出されるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。この燃料電池を用いた発電プラントは、比較的小さな規模でも発電の熱効率が40～50%にも達し、新鋭火力をはるかにしのぐと期待されている。さらに、近年大きな社会問題になっている公害要因であるSO_x、NO_xの排出が極めて少ない、発電装置内に燃焼サイクルを含まないので大量の冷却水を必要としない、振動音が小さいなど、原理的に高いエネルギー変換効率が期待できると共に、騒音・排ガス等の環境問題が少なく、さらに、負荷変動に対して応答性が良い等の特徴があることから、その開発、実用化の研究に期待と関心が寄せられている。

第3図は、上記原理に基づく特にリン酸を電解

質とした、リブ付電極型の燃料電池における単位セルの構成例を分解斜視図にて示したものである。図において、1は電解質としてのリン酸をマトリックスに含浸してなる電解質層、3a, 3bはこの電解質層1を挟んで配置された多孔質炭素材からなるアノード電極、カソード電極であり、その電解質層1と接する側には触媒2a, 2bが夫々塗布され、かつ背面側にはリブ4a, 4bおよび燃料ガス、酸化剤ガスの流通する溝5a, 5bを夫々有している。ここで、燃料ガスの流通する溝5aと酸化剤ガスの流通する溝5bとは、互いに直交する方向に規則的に複数本平行に形成されている。以上により単位セルが形成され、かかる単位セルをち密な炭素質で作られたセパレータ6を挟んで複数個積層することにより単位セル積層体を構成している。

ところで、上述したようなリン酸を電解質とする燃料電池は、二酸化炭素が混入しても性能的に支障が無い反面、電極反応、特に正極反応での分極が大きいので、これを低減させる為に反応を促進させる活性な電極触媒の使用が必要である。即

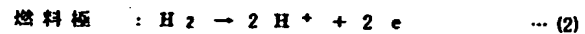
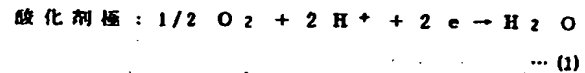
ている。この場合、親水性部分は液相を気相側へ通じさせる通路となり、また疎水性部分は気相の液相側への通路となり、上記三相界面が立体的に均一に形成されることが理想的である。

【背景技術の問題点】

さて上述した燃料電池においては、その電極触媒層に具備した疎水性が十分に確保されていないと、電池運転中に前記反応式(1)で示した生成水によって経時的に電極触媒層が濡れ、前述した気相の液相側への通路が確保されなくなると共に、生成水が電極触媒層を覆って三相界面が低下することになる。そこで従来では、電極触媒層に疎水性を具備させるためにフッ素系樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレンを混入させていることは前述した通りである。しかし、このフッ素系樹脂は疎水性に優れているものの、逆に電極に不可欠な電気伝導性を持たない電氣的絶縁物であることから、電極触媒層に十分な疎水性が得られるように添加されるフッ素系樹脂により、電極に電気伝導性の低下が生じて電池特性の低下をきたすこと

ち、上記多孔質電極は、触媒をカーボン粒子上に担持させた担持触媒を、カーボン材質から成るガス透過性の有る導電性の多孔質基板上に層状に付着形成したものである。

ところで、上述した燃料電池のうち特にリン酸を電解質としたリン酸型燃料電池においては、



なる反応が進行する。かかる反応は、電極の電解質側に形成されている触媒層で進行する。触媒は、一方の側では電解質に、他方の側では気相に夫々接していて、しかも上記反応が速やかに進行するためには気相と液相の原子のやりとりが固相上、すなわち触媒上で効率よく行なわれる必要がある。すなわち、有効な気・液・固相の三相界面が要求される。この三相界面を長期間維持するためには、触媒層に疎水性部分（たとえばポリテトラフルオロエチレン）と親水性部（たとえば白金）をミクロ的に混合して電極とするような技術が開発され

になる。

一方、電極触媒層に疎水性を具備させるその他の方法として、触媒担持を行なっているカーボン担体の疎水性を向上させる方法がある。このカーボン担体に触媒を担持させるのは、一般に溶液中でカーボン担体上に触媒を析出させる方法で行なわれる。そしてこの時、カーボン担体の疎水性が強いとカーボン担体との馴染みが悪く、カーボン担体上に触媒を均一に分散させることができなくなる。その結果、触媒が凝集した状態で担持され、三相界面の低下に結び付いて良好な電池特性が得られなくなるという問題が生じる。

さらに、燃料電池を運転して電池から排出される流体の検査を行なったところ、排出流体中より凝縮させた凝縮水中からフッ素イオンが検出された。これは、電極触媒層中のフッ素系樹脂が分解して燃料電池外に運び出されたためであると思われる。すなわち、フッ素系樹脂は耐電解質性および耐熱性に優れているが、燃料電池では電解質に浸された状態で反応熱等で高温に加熱されること

から、フッ素系樹脂の分解が発生したものであると考えられる。

【発明の目的】

本発明は上記のような問題を解決するために成されたもので、その目的は電極の電気伝導性を低下させることなく長期間にわたって十分なかつ安定した疎水性を電極触媒層に維持させることが可能な耐熱、耐電解質性に優れた燃料電池を提供することにある。

【発明の概要】

上記目的を達成するために本発明では、ガス流通用の溝を有する導電性の多孔質基体の片面に触媒層を塗着してなる一対の電極間に、電解質を含浸したマトリックスを挟んで構成される燃料電池において、上記触媒層を、担持触媒と、結着剤としてのフッ素系樹脂と、疎水性の強いカーボンとを混合して形成することにより、電極触媒層に疎水性を持たせるようにしたことを特徴とする。

【発明の実施例】

まず本発明は、ガス流通用の溝を有する導電性

しく少ないカーボンを用いる。また、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン8としては、電極触媒層を上記330℃で加熱焼成処理した時に担持触媒7を十分に結着できるものを用い、電気伝導性に影響を与えない程度に抑えている。

上述のようにして形成した電極触媒層を有する燃料電池においては、結晶度が高くかつ官能基を持たない、または結晶度が高くかつ官能基が著しく少ない疎水性の強いカーボン9を電極触媒層に混入していることから、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン8を多量に用いることなく電極触媒層の疎水性を強化することが可能となり、電極の電気伝導性の低下を防止することができる。また、耐熱、耐電解質性に優れた疎水性の強いカーボン9を使用していることから、長期間にわたって十分なかつ安定した疎水性を電極触媒層に維持させることが可能となる。

第2図は、本実施例および従来の方法により夫々電極触媒層が形成された電極を用いた燃料電池の電流電圧特性を示したものである。なお、図に

の多孔質基体の片面に触媒層を塗着してなる一対の電極間に、電解質を含浸したマトリックスを挟んで構成される前述した燃料電池において、担持触媒と、結着剤としてのフッ素系樹脂と、疎水性の強いカーボンとを混合することにより、上記電極触媒層を形成するものである。

以下、その具体的な一実施例について図面を参照して説明する。すなわち、その一例として第1図に示すように、まず白金粒子をカーボン粒子上に担持させた担持触媒7を30～60wt%と、結着剤としてのフッ素系樹脂8例えばポリテトラフルオロエチレンを30～50wt%と、疎水性の強いカーボン9例えばグラファイトの微粉末を10～20wt%とを水中で均一に混合する。次に、これをエアスプレー等を用いて導電性の多孔質基体の片面に吹付け、所定の圧力で加圧し、その後約330℃で加熱焼成処理を行なって電極触媒層を形成する。この場合、疎水性の強いカーボン9としては、結晶度が高くかつ官能基を持たないカーボン、または結晶度が高くかつ官能基が著

においてAが本実施例による特性を、Bが従来による特性を夫々示している。第2図に示すように、本実施例の方法により電極触媒層の疎水性を強化したものである、従来のポリテトラフルオロエチレン8によって電極触媒層の疎水性を強化したものに比較して高い電池特性を示すことがわかり、また経時的な低下もポリテトラフルオロエチレン8によって電極触媒層の疎水性を強化したものに比較して良好であった。

尚、上記実施例においては担持触媒7と、フッ素系樹脂8と、疎水性の強いカーボン9とを水などの液体中で混合するようにしたが、これに限らず乾燥状態で混合するようにしても同様の効果を得ることができるものである。

また、フッ素系樹脂8としてはポリテトラフルオロエチレンを用いたが、これ以外のフッ素系樹脂を用いるようにしても同様の効果を得ることができるものである。

その他、本発明はその要旨を変更しない範囲で、種々に変形して実施することができるものである。

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、ガス流通用の溝を有する導電性の多孔質基体の片面に触媒層を塗着してなる一対の電極間に、電解質を含浸したマトリックスを挟んで構成される燃料電池において、上記触媒層を、担持触媒と、結着剤としてのフッ素系樹脂と、疎水性の強いカーボンとを混合して形成するようにしたので、電極の電気伝導性を低下させることなく長期間にわたって十分な安定した疎水性を電極触媒層に維持させることが可能な耐熱、耐電解質性に優れた極めて信頼性の高い燃料電池が提供できる。

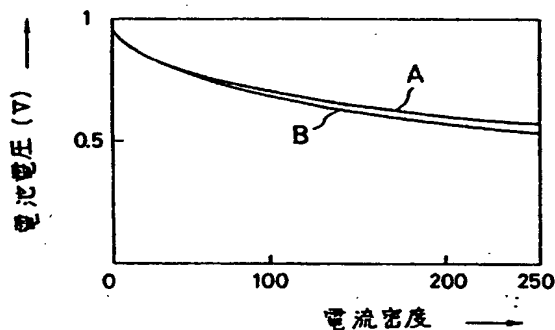
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す電極触媒層の概念図、第2図は本発明および従来による電池の電流電圧特性を示す図、第3図は燃料電池の単位セルの構成を示す分解斜視図である。

1…電解質層、2a、2b…触媒、3a…アノード電極、3b…カソード電極、4a、4b…リブ、5a、5b…溝、6…セパレータ、7…担持



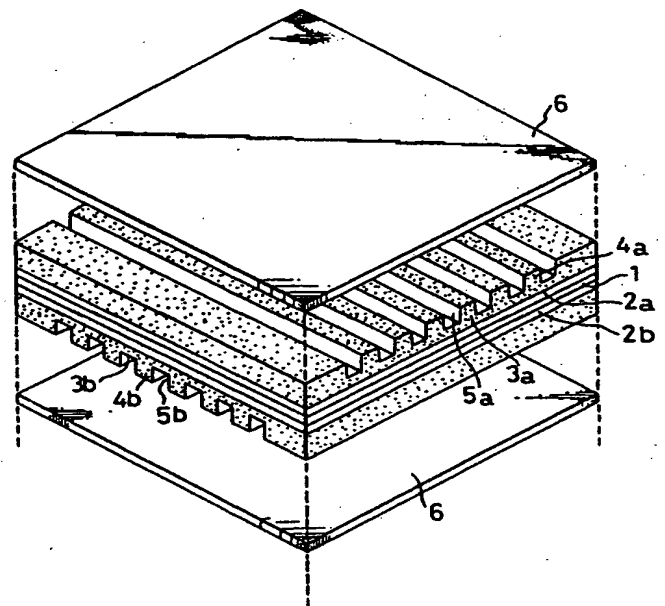
第 1 図



第 2 図

触媒、8…フッ素系樹脂、9…疎水性の強いカーボン。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 3 図